

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-001149

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl.

C08G 75/20

(21)Application number : 03-178920

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 25.06.1991

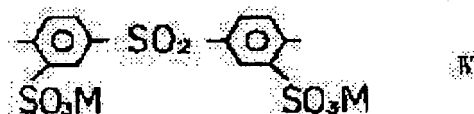
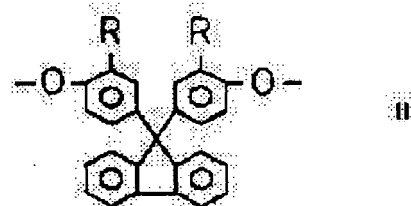
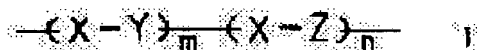
(72)Inventor : HARADA YOSHIYUKI  
TERAMOTO TAKEO

## (54) HEAT-RESISTANT SULFONATED POLYSULFONE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject polysulfone—having controllable sulfonation degree, producible in high yield and useful as a material for ion exchange resin to be used at a high temperature or a separation membrane required to be sterilizable with steam.

CONSTITUTION: The objective polysulfone is composed of the recurring unit of formula I [X is group of formula II (R is H, CH<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); Y is group of formula III; Z is group of formula IV (M is H, alkali metal or tetraalkylammonium; provided that the molar ratio of Y/Z is 99/1 to 0/100 (preferably 99/1 to 30/70)) and has an inherent viscosity of 0.3–3.0. The polysulfone can be produced by dehydrating a diol such as 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene with 4,4'-dichlorodiphenylsulfone and 4,4'-dichlorodiphenylsulfone-3,3'-disulfonic acid sodium salt in a mixture of toluene and dimethylacetamide containing potassium carbonate at 120° C and successively reacting at 160° C for about 24hr.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-1149

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 G 75/20

識別記号

NTV

庁内整理番号

7167-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-178920

(22)出願日 平成3年(1991)6月25日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 原田 佳幸

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式  
会社第1技術研究所内

(72)発明者 寺本 武郎

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式  
会社第1技術研究所内

(74)代理人 弁理士 井上 雅生

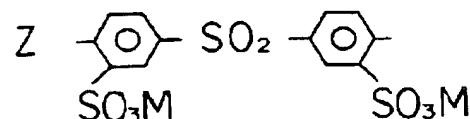
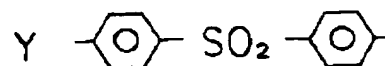
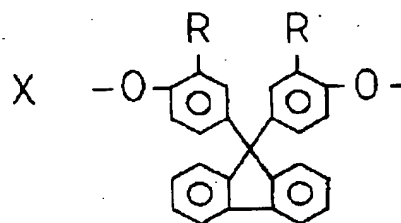
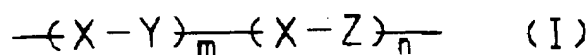
(54)【発明の名称】 耐熱性スルホン酸化ポリスルホン

(57)【要約】

【目的】 本発明は、新規な耐熱性のスルホン酸化ポリスルホンに関する。

【構成】 図1に示される構造を有し、図1中のY成分とZ成分のモル比が99/1~0/100であり、インヘレント粘度の範囲が0.3~3.0である耐熱性スルホン酸化ポリスルホン。

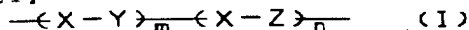
【効果】 本発明のスルホン酸化ポリスルホンはスルホン酸化率が制御可能で、収率良く得ることができる。また、耐熱性であるために、高温での使用が要求される分野でのイオン交換樹脂あるいは水蒸気滅菌が必要とされる分離膜の素材として有効である。



## 【特許請求の範囲】

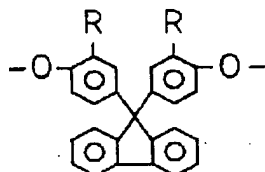
【請求項1】 繰り返し単位 (I) で表される構造を有し、

【化1】



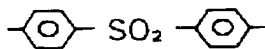
(ただし、式中Xは

【化2】



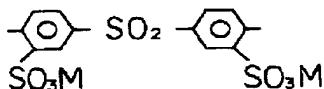
Yは

【化3】



Zは

【化4】



であり、X中のRはH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>のいずれかの基であり、m、nは繰り返し数、Mは水素、アルカリ金属又はテトラアルキルアンモニウムのいずれかを示す。) Y成分とZ成分のモル比が99/1~0/100であり、インヘレント粘度の範囲が0.3~3.0である耐熱性スルホン酸化ポリスルホン。

【請求項2】 Y成分とZ成分のモル比が99/1~30/70である請求項1記載の耐熱性スルホン酸化ポリスルホン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な耐熱性のスルホン酸化ポリスルホンに関する。

【0002】

【従来の技術】半導体産業や発電所の冷却水などで使われる水は、イオン交換能を有する樹脂すなわちイオン交換樹脂によってイオンを除去して用いられる。

【0003】現在用いられているイオン交換樹脂の多くは、ポリスチレンにスルホン酸基や4級アンモニウム塩基を導入したものが用いられており、その耐熱温度は80℃ほどである。

【0004】しかし、より耐熱性のイオン交換樹脂が提供できれば、微生物の繁殖が問題となり滅菌を必要とする分野、あるいは高い温度でイオン交換できればエネルギー的に有利である分野での利用開拓ができると考えられる。

【0005】耐熱性のイオン交換樹脂としてポリスルホンにスルホン酸基を導入する方法が特開昭51-90397で提唱されている。

【0006】しかしこのスルホン酸化試薬の仕込比で調整する方法では、スルホン酸化反応を均一に行わせるのは困難であり、ほとんど全部の繰り返し単位がスルホン酸化された分子から、全くスルホン酸化されない分子までができることになる。

【0007】一方、最終製品の表面のみをスルホン酸化して、スルホン酸化ポリスルホンの特性を持たせる方法があり、表面の親水性を上げるという目的は達成できるがスルホン酸基の量を制御することが困難であることは明かである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、9,9-ビスフェニルフルオレンを高分子鎖中に有する高分子は耐熱性であり、しかも溶剤に可溶であることから多孔質膜などにも成膜可能であることを示してきた。

【0009】本発明者らはこの耐熱性を生かし、上記問題を解決すべく、イオン交換能を有する高分子の開発を検討し、スルホン酸基の量を容易に制御して合成可能で、しかも耐熱性でイオン交換能を有するスルホン酸化ポリスルホンを提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、繰り返し単位 (I) で表される構造を有し、

【0011】

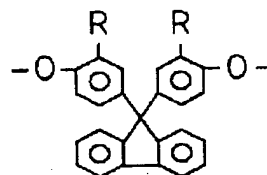
【化5】



(ただし、式中Xは

【0012】

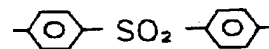
【化6】



Yは

【0013】

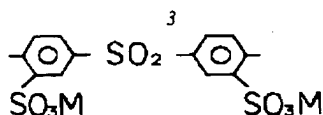
【化7】



Zは

【0014】

【化8】



【0015】であり、X中のRはH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>のいずれかの基であり、m、nは繰り返し数、Mは水素、アルカリ金属又はテトラアルキルアンモニウム（いずれかを示す。）

【0016】Y成分とZ成分のモル比が99/1~0/100であり、インヘレント粘度の範囲が0.3~3.0である耐熱性スルホン酸化ポリスルホンである。

【0017】インヘレント粘度が0.3より小さいと成膜性がなく、3.0よりも大きいと溶解性に劣り、成膜などの操作性が困難である。

【0018】以下さらに本発明を詳しく説明する。

【0019】本発明のスルホン酸化ポリスルホンはスルホン酸基を持たない繰り返し単位（Y）とスルホン酸基を有する繰り返し単位（Z）を含有するものであり、YとZのモル比が1/99~99/1のものである。

【0020】特にYとZのモル比が99/1~30/70のものは水不溶性であるためそのままイオン交換樹脂として用いることができる。

【0021】次に本発明のスルホン酸化ポリスルホンの製法について説明する。

【0022】まず（I）式中のXとなる成分として、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、9-9-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、9,9-ビス（3-エチル-4-ヒドロキシフェニル）フルオレンなどのジオール類に、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン（Y成分）、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルフォニックナトリウム（Z成分）を炭酸カリウムを含むトルエンとジメチルアセトアミドの混合溶媒中120℃で脱水し、引き続き160℃で24時間ほど反応させる。

【0023】室温まで冷却した後KClおよび過剰の炭酸カリウムを濾過し、濾液をメタノール中に注ぎ再沈することによって本発明のスルホン酸化ポリスルホンが得られる。

【0024】また、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンと、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルフォニックナトリウムのモル比を調整することによって、得られるスルホン酸化ポリスルホンのスルホン酸化率は調整可能である。

【0025】この様にして合成されたスルホン酸化ポリスルホンのうちYとZのモル比が50/50のものはガラス転移温度約220℃、分解温度280℃、YとZのモル比が70/30のものはガラス転移温度がなく、その分解温度は305℃という耐熱性を有する。

【0026】

【実施例】

【0027】

【実施例1】9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（20ミリモル）、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン（19ミリモル）、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルフォニックナトリウム（1ミリモル）、炭酸カリウム（24ミリモル）、ジメチルアセトアミド50ml、トルエン30mlを200mlの3口フラスコに入れ、ディーンシュターク管を用いて脱水した。

【0028】反応温度を120℃で15時間反応させて留出するトルエンを除き、さらに160℃で24時間反応させた。

【0029】この溶液を室温まで冷却したのちKClおよび過剰の炭酸カリウムを濾過し、濾液をメタノールに注ぎ再沈し、図1（I）式のY/Zが95/5であるスルホン酸化ポリスルホンを収率100%で得た。

【0030】得られたスルホン酸化ポリスルホンの0.5gをN-メチル-2-ピロリドン100mlに溶解した溶液を30℃で測定した値に基づくインヘレント粘度（ $\eta_{inh}$ ）は、0.86dl/gであった。

【0031】また、滴定によって求められたイオン交換容量は、乾燥重量あたり0.14meq/gであった。

【0032】さらに、ガラス板上にキャストして得られた均一フィルムの水に対する接触角は、空気面側で69.6度、ガラス面側で61.5度であった。

【0033】

【実施例2】9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（20ミリモル）、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン（18ミリモル）、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルフォニックナトリウム（2ミリモル）、炭酸カリウム（24ミリモル）、ジメチルアセトアミド50ml、トルエン30mlを200mlの3口フラスコに入れ、実施例1と同様な方法により図1（I）式のY/Zが90/10であるスルホン酸化ポリスルホンを得た。

【0034】実施例1と同様にして求められたインヘレント粘度（ $\eta_{inh}$ ）は0.78dl/g、乾燥重量あたりのイオン交換容量は0.28meq/gであった。また、水との接触角は、空気面側で64.9度、ガラス面側で57.6度であった。

【0035】

【実施例3】9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（20ミリモル）、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン（16ミリモル）、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルフォニックナトリウム（4ミリモル）、炭酸カリウム（24ミリモル）、ジメチルアセトアミド50ml、トルエン30mlを200mlの3口フラスコに入れ、実施例1と同様な方法により図1（I）式のY/Zが80/20であるスルホン酸化ポリスルホンを得た。

5

【0036】実施例1と同様にして求められたインヘレント粘度 ( $\eta_{inh}$ ) は0.77 dl/g、乾燥重量あたりのイオン交換容量は0.559 meq/gであった。また、水との接触角は空気面側で66.3度、ガラス面側で57.1度であった。

【0037】

【実施例4】9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(20ミリモル)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン(14ミリモル)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルフォニックナトリウム(6ミリモル)、炭酸カリウム(24ミリモル)、ジメチルアセトアミド50ml、トルエン30mlを200mlの3口フラスコに入れ、実施例1と同様な方法により図1(I)式のY/Zが70/30であるスルホン酸化ポリスルホンを得た。

【0038】実施例1と同様にして求められたインヘレント粘度 ( $\eta_{inh}$ ) は0.65 dl/g、乾燥重量あたりのイオン交換容量は0.84 meq/gであった。また、水との接触角は空気面側で63.6度、ガラス面側で55.0度であった。

【0039】

【実施例5】9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(20ミリモル)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン(10ミリモル)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルフォニックナトリウム(10ミリモル)、炭酸カリウム(24ミリモル)、ジメチルアセトアミド50ml、トルエン30mlを200mlの3口フラスコに入れ、実施例1と同様な方法により図1(I)式のY/Zが50/50であるスルホン酸化ポリスルホンを得た。

【0040】実施例1と同様にして求められたインヘ

6

ント粘度 ( $\eta_{inh}$ ) は0.68 dl/g、乾燥重量あたりのイオン交換容量は1.39 meq/gであった。また、水との接触角は空気面側で60.1度、ガラス面側で50.3度であった。

【0041】

【実施例6】9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(20ミリモル)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン(8ミリモル)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルフォニックナトリウム(12ミリモル)、炭酸カリウム(24ミリモル)、ジメチルアセトアミド50ml、トルエン30mlを200mlの3口フラスコに入れ、実施例1と同様な方法により図1(I)式のY/Zが40/60であるスルホン酸化ポリスルホンを得た。

【0042】実施例1と同様にして求められたインヘレント粘度 ( $\eta_{inh}$ ) は0.60 dl/g、乾燥重量あたりのイオン交換容量は1.68 meq/gであった。また水との接触角は、空気面側で58.3度、ガラス面側で48.2度であった。

20 【0043】

【発明の効果】本発明によれば、スルホン酸化率が制御可能なスルホン酸化ポリスルホンが収率よく得られ、また、耐熱性であるために高温での使用が要求される分野でのイオン交換樹脂あるいは、水蒸気滅菌が必要とされる分離膜の素材として有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐熱性スルホン酸化ポリスルホンの構造式を示し、図中RはH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>のいずれかの基であり、m、nは繰り返し数、Mは水素、アルカリ金属又はテトラアンモニウムのいずれかを示す。

30

【図1】

